

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 43 21 430 A 1

21 Aktenzeichen: P 43 21 430.4
22 Anmeldetag: 28. 6. 93
43 Offenlegungstag: 5. 1. 95

51 Int. Cl.⁶:
C 11 D 3/37
C 11 D 17/00
// (C11D 3/37,3:39,
1:66,3:10,3:20,3:26,
3:08,3:386)C11D
11/00 (C08L 33/02,
35:00,29:04,31:04)
(C08L 33/04,35:00,
29:04) (C08F 220/06,
222:02,216:06,218:08)

DE 43 21 430 A 1

71 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Buchmeier, Willi, Dr., 40822 Mettmann, DE; Andree,
Hans, Dr., 42799 Leichlingen, DE; Krings, Peter, Dr.,
47807 Krefeld, DE; Burg, Birgit, Dr., 46519 Alpen, DE;
Härer, Jürgen, Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Jeschke,
Peter, Dr., 41468 Neuss, DE

54 Geschirrspülmittel mit biologisch abbaubarer Builderkomponente II

57 Die Erfindung betrifft niederaalkalische Mittel zum maschi-
nellen Reinigen von Geschirr, die biologisch gut abbaubare
Builderkomponenten enthalten. Die biologisch gut abbauba-
ren Builderkomponenten sind Copolymere, die aus
(Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, Maleinsäure bzw. Ma-
leat und Vinylalkohol und/oder Vinylacetat aufgebaut sind.

DE 43 21 430 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft niederalkalische Geschirrspülmittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr mit einer biologisch abbaubaren Builderkomponente.

- 5 Niederalkalische Mittel der neuesten Generation für die maschinelle Reinigung von Geschirr enthalten neben Bleichmitteln auf Sauerstoffbasis, oberflächenaktiven Stoffen und Enzymen eine Kombination aus wasserlöslichen Buildern, die aus Komplexbildnern, z. B. Citrat, aus Alkaliträgern, z. B. Soda, Hydrogencarbonat oder Disilikat, und aus Dispergiernmitteln wie z. B. Polycarboxylaten besteht. Weitere mögliche Builderkomponenten sind Organophosphonsäuren, Aminocarbonsäuren oder kristalline Schichtsilikate; auf die früher verwendeten 10 Phosphate, z. B. Pentanatriumtripolyphosphat, wird heute aus ökologischen Gründen weitgehend verzichtet.

Die in den heutigen Geschirrspülmitteln verwendeten Polycarboxylate, z. B. Maleinat/Acrylat-Copolymere, verhindern die Ablagerung von Kalkbelägen bei zu hoher Restwasserhärte im Reinigungs- und Klarspülgang; bei hoher Salzbelastung der Spülflotte verbessern sie außerdem den Klarspüleffekt.

- Als Nachteil dieser Art von Polycarboxylaten muß jedoch angesehen werden, daß sie schwer biologisch 15 abbaubar sind. Es besteht daher Bedarf an maschinellen Geschirrspülmitteln, die biologisch abbaubare Builderkomponenten enthalten, gleichzeitig aber das gewohnte Leistungsspektrum von modernen Geschirrspülmitteln zeigen. Viele biologisch gut abbaubare Builderkomponenten wie z. B. oxidierte Stärke oder Polyasparaginsäure sind zwar gute Dispergatoren für ausgefallenes Calciumcarbonat, jedoch schlechte Komplexbildner für Wasserhärte.

- 20 Die US-Patentschrift US 3,887,480 offenbart Geschirr- und Textilreinigungsmittel, die ein Polymer enthalten, das aus 35—70 Mol-% Maleinsäure, 20—45 Mol-% Vinylacetat und 2—40 Mol-% Acrylsäure besteht. Die europäische Patentschrift EP 0 193 360 B1 beschreibt zeolithhaltige Textilwaschmittel, die Polycarboxylatpolymer Spacer, z. B. Vinylalkohol, enthalten. Die US-Patentschrift US 3,755,264 offenbart Copolymere, die z. B. aus 85 bis 99 Mol-% Maleinsäureanhydrid und 1 bis 15 Mol-% einer Mischung aus Acrylsäure und Vinylacetat 25 aufgebaut sind. Die europäische Offenlegungsschrift EP 0 076 992 A1 offenbart u. a. die Verwendung von aus 50—95 Gew.-% Acrylsäure, 0,5 bis 5 Gew.-% Vinylacetat und bis zu 49 Gew.-% Maleinsäure aufgebauten Polymeren als Inkrustationsinhibitoren in Wasch- und Reinigungsmitteln.

- Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich Copolymere, die in bestimmten, in o.g. Druckschriften 30 nicht beschriebenen Mengenverhältnissen aus (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, Maleinsäure bzw. Maleat und Vinylalkohol und/oder Vinylacetat aufgebaut sind, hervorragend als Builderkomponenten in maschinellen Geschirrspülmitteln eignen.

- Gegenstand der Erfindung ist ein niederalkalisches Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, dessen 1 Gew.-%ige wäßrige Lösung einen pH-Wert von 8 bis 11,5 vorzugsweise 9 bis 10,5 aufweist, enthaltend wasserlösliche Builderkomponenten und Bleichmittel auf Sauerstoff-Basis, dadurch gekennzeichnet, daß es als wasserlösliche Builderkomponente ein Copolymer enthält, wobei das Copolymer zu 60—95 Gew.-%, vorzugsweise 70—90 Gew.-%, aus (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, vorzugsweise Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat und zu 5—40 Gew.-%, vorzugsweise 10—25 Gew.-%, Vinylalkohol und/oder Vinylacetat 40 aufgebaut ist, wobei das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat zu Maleinsäure bzw. Maleat zwischen 1,5 : 1 und 4 : 1, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 2,5 : 1 liegt, sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen sind, und ein Copolymer aus den Salzen der Säuren und Vinylalkohol bevorzugt sind.

- Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymeren lassen sich nach jedem der bekannten und üblichen Verfahren herstellen. Dabei werden insbesondere (Meth)acrylsäure, vorzugsweise Acrylsäure, und Maleinsäure mit 45 Vinylalkohol und/oder Vinylacetat umgesetzt, woraufhin im Anschluß gegebenenfalls eine Neutralisation der Säuren zu vorzugsweise ihren Alkalisalzen wie den Natrium- oder Kaliumsalzen oder Ammoniumsalzen oder Alkanolaminsalzen, wie dem Monoethanolaminsalz oder dem Triethanolaminsalz, sowie gegebenenfalls eine partielle oder vollständige Spaltung des Vinylacetats zum Vinylalkohol durchgeführt wird.

- Analog zu den bekannten (co)polymeren Polycarbonsäuren bzw. Polycarboxylaten wie den homo- oder 50 copolymeren Acrylsäuren bzw. Acrylaten sind solche Copolymeren bevorzugt, die entweder vollständig oder zumindest partiell, insbesondere zu mehr als 50%, bezogen auf die vorhandenen Carboxylgruppen, neutralisiert sind. Besonders bevorzugt ist dabei ein vollständig neutralisiertes Copolymer, das also aus den Salzen der (Meth)acrylsäure, vorzugsweise Acrylsäure, und Maleinsäure, insbesondere den Natrium- oder Kaliumsalzen, und Vinylalkohol besteht. Die Copolymeren weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 55 und 200 000, vorzugsweise zwischen 2000 und 50 000, und insbesondere zwischen 3000 und 10 000 auf. Sie werden vorzugsweise in pulverförmiger sprühgetrockneter Form eingesetzt. Insbesondere bevorzugte Copolymeren sind beschrieben ist.

- Bevorzugte erfindungsgemäße Geschirrspülmittel enthalten das Copolymer in Mengen von 0,5 bis 60 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, weiterhin 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, eines Bleichmittels auf Sauerstoffbasis, insbesondere Alkaliperborat und/oder Percarbonat, und nichtionische Tenside in einer Menge von maximal 5 Gew.-%, vorzugsweise maximal 2 Gew.-%, wobei die Mittel frei von anionischen, kationischen oder amphoteren Tensiden sind.

- In einer bevorzugten Ausführungsform sind als Alkaliträger Alkalicarbonat und/oder -hydrogencarbonate, insbesondere die Natriumsalze, in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, enthalten. 65 Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel können weitere wasserlösliche Builderkomponenten, wie z. B. synthetische Polymere, unter denen die Salze von Polymerisationsprodukten ungesättigter Carbonsäuren verstanden werden und zu denen beispielsweise Polyacrylate, Polymethacrylate, Polymaleinate oder Copolymere

der Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid gehören, in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% enthalten. Geeignete Polyacrylate sind z. B. Alcosperse® 102, 104, 106, 404, 406 der Firma Alco, Acrysol® A N1, LMW 45 N, LMW 10 N der Firma Norsohaas, Degapas® der Firma Degussa; geeignete Copolymere aus Polyacrylsäure und Maleinsäure sind z. B. Sokalan® CP 5, CP 7 der Firma BASF, Acrysol® QR 1014 der Firma Norsohaas, Alcosperse® 175 der Firma Alco. Prinzipiell können auch Phosphate oder Zeolithe enthalten sein, vorzugsweise sind die Geschirrspülmittel jedoch frei von Zeolithen und von phosphathaltigen Builiderkomponenten.

Bei den in den erfindungsgemäßen Mitteln einsetzbaren Tensiden ist deren Schaumverhalten ausschlaggebend. Wegen der Maschinenmechanik werden schaumarme Verbindungen bevorzugt. Dies sind vor allem nichtionische Tenside; die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel sind deshalb vorzugsweise frei von anionischen, kationischen oder amphoteren Tensiden. Der Gehalt an nichtionischen Tensiden beträgt maximal 5 Gew.-%, vorzugsweise maximal 2 Gew.-%. Als nichtionische Tenside sind vor allem Anlagerungsprodukte von 1 bis 20 Mol Ethylenoxid (EO) und/oder 1 bis 20 Mol Propylenoxid (PO) an 1 Mol einer aliphatischen Verbindung mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole, Carbonsäuren, Fettamine, Carbonsäureamide und Alkansulfonamide von Interesse. Wichtig sind neben den wasserlöslichen nichtionischen Tensiden aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 2 bis 7 Ethylenglykoletherresten im Molekül, vorzugsweise werden diese in Kombination mit wasserlöslichen nichtionischen Tensiden eingesetzt. Außerdem können als nichtionische Tenside auch Alkylpolyglycoside der allgemeinen Formel $R-O-(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären, geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10 liegt.

Bevorzugte erfindungsgemäße Geschirrspülmittel enthalten außerdem Komplexbildner aus der Gruppe der di- und mehrfunktionellen organischen Carbonsäuren bzw. deren Salzen, z. B. Nitrilotriessigsäure, insbesondere aber Citronensäure bzw. deren Salze, in einer Menge von 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%.

Zu den üblichen in niederalkalischen maschinellen Geschirrspülmitteln eingesetzten Alkalisierungsmitteln zählen Alkalicarbonat, -hydrogencarbonat und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis SiO_2/M_2O ($M =$ Alkaliatom) von 1,5 : 1 bis 2,5 : 1. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt eingesetzten Alkalicarbonat und -hydrogencarbonat sind die Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, die in den bereits oben genannten Mengen enthalten sind. Auf den Einsatz der hochalkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird vorzugsweise verzichtet. Anstelle der Metasilikate werden bevorzugt Alkalisilikate, vorzugsweise Natriumsilikate mit einem Molverhältnis SiO_2/Na_2O von 1,5 : 1 bis 2,5 : 1, in Mengen von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Geschirrspülmittel, eingesetzt.

Unter den als Bleichmittel auf Sauerstoffbasis dienenden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$) das Natriumperborat-monohydrat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2$) und das Peroxycarbonat ($Na_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O_2$) besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind z. B. persäure Salze organischer Säuren, wie Perbenzoate oder Salze der Diperdodecandisäure. Vorzugsweise sind 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, eines Bleichmittels auf Sauerstoffbasis, insbesondere Alkaliperborate und/oder -percarbonate enthalten. Überdies kann der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie Boraten bzw. Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen, z. B. Magnesiumsulfat, zweckdienlich sein.

Geeignete Bleichaktivatoren für diese Oxidationsmittel sind insbesondere N-Acyl- und O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise tetraacylierte Diamine wie N,N,N',N'-Tetraacetythyldiamin (TAED). Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten solche üblichen Bleichaktivatoren in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%. Die erfindungsgemäßen Mittel sind vorzugsweise frei von aktivchlorabspaltenden Mitteln wie z. B. Trichlorisocyanursäure.

Zur besseren Ablösung eiweiß- oder stärkehaltiger Speisereste können Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Lipasen oder Cellulasen eingesetzt werden, beispielsweise Proteasen wie BLAP® 140 der Firma Henkel, Optimase® - M-440, Optimase® - M-330, Opticlean® - M-375, Opticlean® - M-250 der Firma Solvay Enzymes, Maxacal® CX 450.000, Maxapem® der Firma Ibis, Savinase® 4,0 T, 6,0 T, 8,0 T der Firma Novo oder Experase® T der Firma Ibis; Amylasen wie Termamyl® 60 T, 90 T der Firma Novo, Amylase-LT® der Firma Solvay Enzymes oder Maxamyl® P 5000, CXT 5000 oder CXT 2900 der Firma Ibis; Lipasen wie Lipolase® 30 T der Firma Novo; Cellulasen wie Celluzym® 0,7 T der Firma Novo Nordisk. Enzyme sind in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Geschirrspülmittel, enthalten.

Zur Verhinderung des Anlaufens von Silberbesteck können fakultativ Silberschuttmittel, wie sie in der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 15 397.6 beschrieben sind, insbesondere wasserlösliche $Mn(II)$ -salze, in einer Menge von bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich üblicher Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden können.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrücken im Bereich von $200 \cdot 10^5$ Pa bis $1500 \cdot 10^5$ Pa verpreßt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeiten von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

Die Herstellung der Maschinengeschirrspülmittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen

Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 800 bis 900 g/l kennzeichnet sich dadurch, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend — mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

Da der Alkalicarbonat-Gehalt die Alkalität des Produktes stark beeinflußt, muß die Zwischen-Trocknung so durchgeführt werden, daß der Zerfall des Natriumbicarbonats zu Natriumcarbonat möglichst gering (oder zumindest möglichst konstant) ist. Ein zusätzlich durch die Trocknung entstehender Natriumcarbonat-Anteil müßte nämlich bei der Formulierung der Granulat-Rezeptur berücksichtigt werden. Niedrige Trocknungstemperaturen wirken dabei nicht nur dem Natriumbicarbonat-Zerfall entgegen, sondern erhöhen auch die Löslichkeit des granulierten Reinigungsmittels bei der Anwendung. Vorteilhaft ist daher beim Trocknen eine Zulufttemperatur, die einerseits zur Vermeidung des Bicarbonat-Zerfalls so gering wie möglich sein sollte und die andererseits so hoch wie nötig sein muß, um ein Produkt mit guten Lagereigenschaften zu erhalten. Bevorzugt ist beim Trocknen eine Zulufttemperatur von ca. 80°C. Das Granulat selbst sollte nicht auf Temperaturen über etwa 60°C erhitzt werden.

In der ersten Teilstufe des Mischverfahrens wird der Builder in der Regel in Abmischung mit wenigstens einer weiteren Komponente des Geschirrspülmittels mit den Flüssigkomponenten beaufschlagt. In Betracht kommt hier beispielsweise eine Vorstufe, in der die Builder-Komponente in Abmischung mit Perborat mit den flüssigen nichtionischen Tensiden und/oder der Lösung der Duftstoffe beaufschlagt und innig vermischt wird. Nachfolgend werden die restlichen Komponenten zugegeben und das Gesamtgemisch in der Mischvorrichtung durchgearbeitet und homogenisiert. Die Mitverwendung zusätzlicher Flüssigkeitsmengen, insbesondere also der Einsatz von zusätzlichem Wasser, ist hier in der Regel nicht erforderlich. Das angefallene Stoffgemisch liegt dann als rieselfähiges nicht staubendes Pulver der gewünschten hohen Schüttdichten etwa im Bereich von 800 bis 900 g/l vor.

Die Vorgranulate werden dann mit den noch fehlenden Komponenten des Geschirrspülmittels zum Fertigprodukt abgemischt. Die Mischzeit liegt in allen hier dargestellten Fällen sowohl in der Vorstufe der verdichtenden Abmischung unter Einfluß von Flüssigkomponenten wie in der nachfolgenden Endabmischung mit den weiteren Komponenten im Bereich weniger Minuten, beispielsweise im Bereich von 1 bis 5 Minuten.

In einer besonderen Ausführungsform kann es bei der Herstellung von feinen Granulatkörnern zweckmäßig sein, durch Abpulvern der Oberfläche des gebildeten Granulatkorns eine weiterführende Stabilisierung und Egalisierung einzustellen. Geeignet sind hierzu insbesondere geringe Anteile an Wasserglaspulver beziehungsweise pulverförmigem Alkalicarbonat.

Mit den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln stehen Produkte zur Verfügung, die neben ihrer besseren biologischen Abbaubarkeit konventionellen modernen Geschirrspülmitteln vor allem hinsichtlich der Belagsinhibierung und des Klarspüleffektes an Gläsern und Messerklingen überlegen sind.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

Beispiele

Es wurden granulare Geschirrspülmittel nachstehender Zusammensetzung (erfindungsgemäßes Mittel A und Vergleichsmittel B sowie erfindungsgemäßes Mittel C) hergestellt.

Mittel A enthielt 10 Gew.-% des Copolymeren, das gemäß der Offenbarung der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 00 772.4 aus 80 Gew.-% Acrylsäure und Maleinsäure im Gewichtsverhältnis 7 : 3 sowie aus 20 Gew.-% Vinylacetat hergestellt und anschließend vollständig neutralisiert worden war.

Vergleichsbeispiel B enthielt 10 Gew.-% eines von der Firma BASF unter dem Handelsnamen Sokalan® CP5 vertriebenen Acrylat-Maleat-Copolymeren.

	A	B	C	
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	
Na-citrat	30,0	30,0	40,0	5
Sokalan CP5	---	10,0	---	
o.g. Copolymer	10,0	---	5,0	10
Na ₂ CO ₃	13,0	13,0	6,0	
NaHCO ₃	35,5	35,5	30,1	
Na-perborat	5,0	5,0	---	15
Na-percarbonat	---	---	12,0	
TAED	2,0	2,0	3,0	
Amylase	1,5	1,5	1,0	20
Protease	1,5	1,5	1,0	
Plurafac LF403 der Fa. BASF				
(C ₁₂ /18-Fettalkohol x EO x 4 PO)	0,9	0,9	0,9	25
Parfümöl	0,6	0,6	0,6	
MnSO ₄	---	---	0,4	30

Reinigungsleistung

Die Reinigungsleistung der Mittel A und B wurde in einer Geschirrspülmaschine Miele G 531 (Programm Universal 65°C) bei Dosierungen von jeweils 30 g in 7,0 l Wasser mit 16° dH im Reinigungsgang getestet (Anschmutzungen wie in "Th. Altenschöpper, SÖFW, 98 (1972) 763-765" beschrieben: Tee, Milch, Hackfleisch, Pudding, Fettstift, Stärke, Haferflocken). 35

Das erfindungsgemäße Mittel A wies gegenüber dem nicht erfindungsgemäßen Mittel B insbesondere bei der Entfernung der Stärke-, Hackfleisch-, Fettstift- und Haferflocken-Anschmutzungen, insbesondere aber bei der Tee-Anschmutzung, eine überlegene Reinigungsleistung auf. 40

Belagsinhibierung

Die Belagsbildung der Mittel A und B wurde in einer Geschirrspülmaschine Miele G 590 (Programm Universal 65°C) bei Dosierungen von jeweils 20 g in 7,0 l Wasser mit 16° dH unter Zusatz von 50 g pumpbarer Anschmutzungen (Gemisch aus Ketchup, Bratensoße, Senf, Kartoffelstärke, Eigelb, Milch, Margarine) in Anwesenheit von 3,0 ml eines handelsüblichen Klarspülers über 10 Spülgänge getestet. Der Klarspüleffekt ("spotting") wurde mit einer Skala von 1 (= sehr schlechter Klarspüleffekt) bis 8 (= sehr guter Klarspüleffekt, keine Wasserflecken) bewertet. Die Ergebnisse der mit dem erfindungsgemäßen Mittel A und dem Vergleichsmittel B an Gläsern, Messerklingen und Porzellantellern erzielten Klarspüleffekte können der Tabelle 1 entnommen werden. 50

Tabelle 1

	A	B	
Gläser	5	1	60
Messerklingen	5	3	
Porzellanteller	5	6	65

Es zeigt sich, daß das erfindungsgemäße Mittel A dem Vergleichsmittel B vor allem hinsichtlich des Klarspül-

effektes an Gläsern und Messerklingen überlegen ist.

Das erfindungsgemäße Mittel C zeigte mit dem erfindungsgemäßen Mittel A vergleichbare Reinigungs- und Belagsinhibierungsleistungen; aufgrund der Anwesenheit von MnSO_4 zeigte es vor allem hinsichtlich der Verhinderung des Anlaufens von Silberbesteck überlegene Eigenschaften.

Patentansprüche

1. Niederalkalisches Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, dessen 1gew.-%ige wäßrige Lösung einen pH-Wert von 8 bis 11,5 vorzugsweise 9 bis 10,5 aufweist, enthaltend wasserlösliche Builderkomponenten und Bleichmittel auf Sauerstoff-Basis, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Builderkomponente ein Copolymer enthalten ist, das zu 60—95 Gew.-%, vorzugsweise 70—90 Gew.-%, aus (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, vorzugsweise 10—25 Gew.-%, Vinylalkohol und/oder Vinylacetat aufgebaut ist, wobei das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat zu Maleinsäure bzw. Maleat zwischen 1,5 : 1 und 4 : 1, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 2,5 : 1 liegt, sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen sind, und ein Copolymer aus den Salzen der Säuren und Vinylalkohol bevorzugt sind.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% Copolymer und 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, eines Bleichmittels auf Sauerstoffbasis, insbesondere Alkaliperborat und/oder -percarbonat, enthält und daß es frei von anionischen, kationischen oder amphoteren Tensiden ist und der Gehalt an nichtionischen Tensiden max. 5 Gew.-%, vorzugsweise max. 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, beträgt.
3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, Alkalicarbonat und/oder -hydrogencarbonat enthält.
4. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es Komplexbildner aus der Gruppe der di- und mehrfunktionellen organischen Carbonsäuren bzw. deren Salzen, insbesondere Citronensäure bzw. deren Salze, in einer Menge von 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.
5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, Alkalisilikat mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M = Alkaliatom) von 1,5 : 1 bis 2,5 : 1 enthält.
6. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es frei von aktivchlorabspaltenden Mitteln ist.
7. Mittel nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es Enzyme in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.
8. Tablettenförmiges Mittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Vermischen aller seiner Bestandteile in einem Mischer und Verpressen des Gemisches mittels einer Tablettenpresse bei Preßdrücken von $2 \cdot 10^7$ Pa bis $1,5 \cdot 10^8$ Pa erhältlich ist.
9. Pulver- oder granulatförmiges Mittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Schüttdichte von 750 g/l bis 1000 g/l aufweist.
10. Verwendung der Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zum maschinellen Reinigen von Geschirr.